

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-169020

(P2002-169020A)

(43)公開日 平成14年6月14日 (2002.6.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコト ⁸ (参考)
G 02 B 5/30		G 02 B 5/30	2 H 0 4 9
C 08 J 5/18	CEP	C 08 J 5/18	2 H 0 9 1
C 08 K 5/00		C 08 K 5/00	4 F 0 7 1
C 08 L 101/12		C 08 L 101/12	4 J 0 0 2
C 09 K 3/00	104	C 09 K 3/00	104 A
		審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全20頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-368247(P2000-368247)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(22)出願日 平成12年12月4日 (2000.12.4)

(72)発明者 石毛 修

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 道端 勇

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 大野 香織

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学フィルム、偏光板及びこれを用いた表示装置

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は分光吸収に優れ、ブリードアウトが少なく、着色が無く透明性に優れ、充分な紫外線吸収能力を有し、長期耐候性に優れた紫外線吸収性ポリマーを含有する光学フィルムを提供する事にある。また液晶表示装置等に用いられる偏光板として最適な光学フィルムを得ることにある。

【解決手段】 紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する、塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345nm以上、360nm以下の範囲にある紫外線吸収性共重合体、及び、該紫外線吸収性共重合体よりも、最大吸収波長が5nm以上短い紫外線吸収剤を含有する事を特徴とする光学フィルム。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する、塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345nm以上、360nm以下の範囲にある紫外線吸収性共重合体、及び、該紫外線吸収性共重合体よりも、最大吸収波長が5nm以上短い紫外線吸収剤を含有する事を特徴とする光学フィルム。

【請求項2】 紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する、塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345nm以上、360nm以下の範囲にある前記紫外線吸収性共重合体よりも、最大吸収波長が5nm以上短い紫外線吸収剤が、紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する紫外線吸収性共重合体である事を特徴とする請求項1に記載の光学フィルム。

【請求項3】 塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345nm以上、360nm以下の範囲にある紫外線吸収性モノマー(A)、紫外線吸収性モノマー

(A)より最大吸収波長が5nm以上短い紫外線吸収性モノマー(B)及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する紫外線吸収性共重合体を含有する事を特徴とする光学フィルム。

【請求項4】 紫外線吸収性モノマー、親水性のエチレン性不飽和モノマー及び分子中に親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー単位を有する紫外線吸収性共重合体を含有する事を特徴とする光学フィルム。

【請求項5】 エチレン性不飽和モノマーが、親水性のエチレン性不飽和モノマー及び分子中に親水性基を有さないエチレン性不飽和モノマーからなる事を特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項6】 紫外線吸収性共重合体中の親水性のエチレン性不飽和モノマー単位が0.1から50質量%である事を特徴とする請求項4または5に記載の光学フィルム。

【請求項7】 親水性のエチレン性不飽和モノマーが、水酸基若しくはカルボキシル基を分子内に有するアクリレート又はメタアクリレート系モノマーである事を特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項8】 紫外線吸収性モノマーが、分子内にアルコール性水酸基若しくはカルボキシル基を有する事を特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項9】 1次平均粒子径が3～20nmであり、かつ見かけ比重が7.0～3.00g/リットルである二酸化珪素微粒子を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項10】 セルロースエステルフィルムであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の光学フィルム。

2

【請求項11】 セルロースエステルがセルロースアセテートプロピオネットであることを特徴とする請求項10に記載の光学フィルム。

【請求項12】 膜厚が20～65μmであることを特徴とする請求項1～11の何れか1項に記載の光学フィルム。

【請求項13】 第1の光学フィルム、偏光子、第2の光学フィルムを有する偏光板に於いて、該第1又は第2の光学フィルムが請求項1～12の何れか1項に記載の光学フィルムであることを特徴とする偏光板。

【請求項14】 請求項13に記載の偏光板を用いたことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は紫外線吸収性ポリマーを含有する光学フィルムに関するものであり、特に液晶表示装置等に用いられる偏光板用保護フィルム、位相差フィルム、視野角拡大フィルム、防眩フィルム、輝度向上フィルム、光拡散フィルム、防曇フィルム、帯電防止フィルムや各種基板、プラズマディスプレイに用いられる反射防止フィルム等の各種機能フィルム、また有機ELディスプレイ等で使用される各種機能フィルム等にも利用する事が出来る光学フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 透明樹脂は、ガラス製に比べて軽量であるために、光学レンズの他、プリズム、光ファイバー或いは種々の光学フィルムとして、非常に多くの光学分野で使用されている。しかしながら、一般に透明樹脂は紫外線を含む光に晒されると分解が促進され強度低下を惹き起こすと同時に、変色により透明度が低下すると言う問題を抱えていた。

【0003】 このために、透明性が求められる光学フィルムでは、予めベンゾトリアゾール系化合物或いはベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、サリチル酸系化合物等の紫外線吸収剤を混入した透明樹脂組成物を用いてフィルム形成し、紫外線による劣化を防止していた。しかしながら、これら従来の紫外線吸収剤は低分子量化合物であり、ブリードアウトが生じ易い、或いはフィルム上で析出しやすい、ヘイズが上昇し透明性が低下する、更には加熱加工時の蒸散により添加量が減少し紫外線吸収性能が低下するとともに、製造工程が汚染される等、様々な問題を有していた。

【0004】 上記紫外線吸収剤に重合可能な置換基を導入し、単独重合若しくは共重合を行って、紫外線吸収性ポリマーとする事で、それらの欠点を解消しようとする試みが、特開昭60-38411号公報、同62-181360号公報、特開平3-281685号公報及び同7-90184号公報に記載されている。また光学フィルムとして、偏光板用保護フィルムに紫外線吸収性ポリ

(3)

3

マーを含有させた例が特開平6-148430号に記載されている。

【0005】それらの特許に記載された紫外線吸収性ポリマーは、確かにブリードアウト、析出防止及び蒸散防止等にはある程度効果があったが、紫外線吸収能力が充分では無く、所望の紫外線吸収性能を得るために多量の添加量が必要であり、紫外線吸収性ポリマーを多量に添加した場合に、樹脂との相溶性が充分では無いため、充分な透明度が得られない、フィルム自身が黄色く着色してしまう、或いは長期間保存した場合紫外線吸収能力が低下する等の問題が生じ、光学フィルムとして実用化するのは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は分光吸収に優れ、ブリードアウトが少なく、着色が無く透明性に優れ、充分な紫外線吸収能力を有し、長期耐候性に優れた紫外線吸収性ポリマーを含有する光学フィルムを提供する事にある。また液晶表示装置等に用いられる偏光板として最適な光学フィルムを得ることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は以下の構成により達成された。

【0008】1. 紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する、塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345nm以上、360nm以下の範囲にある紫外線吸収性共重合体、及び、該紫外線吸収性共重合体よりも、最大吸収波長が5nm以上短い紫外線吸収剤を含有する事を特徴とする光学フィルム。

【0009】2. 紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する、塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345nm以上、360nm以下の範囲にある前記紫外線吸収性共重合体よりも、最大吸収波長が5nm以上短い紫外線吸収剤が、紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する紫外線吸収性共重合体である事を特徴とする前記1に記載の光学フィルム。

【0010】3. 塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345nm以上、360nm以下の範囲にある紫外線吸収性モノマー(A)、紫外線吸収性モノマー

(A)より最大吸収波長が5nm以上短い紫外線吸収性モノマー(B)及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する紫外線吸収性共重合体を含有する事を特徴とする光学フィルム。

【0011】4. 紫外線吸収性モノマー、親水性のエチレン性不飽和モノマー及び分子中に親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー単位を有する紫外線吸収性共重合体を含有する事を特徴とする光学フィルム。

【0012】5. エチレン性不飽和モノマーが、親水性のエチレン性不飽和モノマー及び分子中に親水性基を有

(3)

4

さないエチレン性不飽和モノマーからなる事を特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【0013】6. 紫外線吸収性共重合体中の親水性のエチレン性不飽和モノマー単位が0.1から50質量%である事を特徴とする前記4または5に記載の光学フィルム。

10

【0014】7. 親水性のエチレン性不飽和モノマーが、水酸基若しくはカルボキシル基を分子内に有するアクリレート又はメタアクリレート系モノマーである事を特徴とする前記4～6のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【0015】8. 紫外線吸収性モノマーが、分子内にアルコール性水酸基若しくはカルボキシル基を有する事を特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の光学フィルム。

20

【0016】9. 1次平均粒子径が3～20nmであり、かつ見かけ比重が7.0～3.0g/リットルである二酸化珪素微粒子を含有することを特徴とする前記1～8の何れか1項に記載の光学フィルム。

【0017】10. セルロースエステルフィルムであることを特徴とする前記1～9の何れか1項に記載の光学フィルム。

【0018】11. セルロースエステルがセルロースアセテートプロピオネートであることを特徴とする前記10に記載の光学フィルム。

【0019】12. 膜厚が20～65μmであることを特徴とする前記1～11の何れか1項に記載の光学フィルム。

30

【0020】13. 第1の光学フィルム、偏光子、第2の光学フィルムを有する偏光板に於いて、該第1又は第2の光学フィルムが前記1～12の何れか1項に記載の光学フィルムであることを特徴とする偏光板。

40

【0021】14. 前記13に記載の偏光板を用いたことを特徴とする表示装置。

以下、本発明を詳細に説明する。

40

【0022】本発明者らは、上記の課題を解決する事が出来る紫外線吸収性ポリマー及びそれを含む光学フィルムについて鋭意検討した結果、特定の物性及び構造、組成を有する紫外線吸収性共重合ポリマーを用いる事により、蒸散やブリードアウト、析出が生ずることがなく、透明性に優れ、長期耐候性に優れた光学フィルムが得られる事を見いだし本発明を完成するに至った。

50

【0023】即ち、本発明は、紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する、塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345nm以上360nm以下の範囲にある紫外線吸収性共重合体、及び最大吸収波長が該紫外線吸収性共重合体より5nm以上短い紫外線吸収剤を含有せしめれば、上記の課題を改善した光学フィルムが得られるというものである。更に本発明で用いる紫外線吸収性共重合体の構成成分の一部に親

(4)

5

水性の置換基を導入する事によって、相溶性が改善され、より分光吸収に優れ、ブリードアウトが少なく、着色が無く透明性に優れるなど、充分な紫外線吸収能力を有し、長期耐候性に優れた光学フィルムが得られるというものである。

【0024】光学フィルムに求められる特性として、380 nm以下の紫外光を充分に遮断する事と同時に400 nm以上の光を充分に透過する事が求められる。最大吸収波長が345 nm以上、360 nm以下の範囲にある紫外線吸収性共重合体及びそれより5 nm以上短い紫外線吸収剤を併用することによって、380 nm以下の紫外光を充分に遮断する効果が得られる。最大吸収波長が345 nm以下である紫外線吸収性共重合体では、380 nm付近の吸収が少なく、所望の紫外線吸収性能を得るためにには多量の添加を必要とし、光学フィルムの透明性が劣化する。最大吸収波長が345 nm以上、360 nm以下の範囲にある紫外線吸収性共重合体単独では、より短波な領域の紫外線を充分遮断する事が出来ないため、所望の紫外線吸収性能を得るためにには多量の添加を必要とし、光学フィルムの透明性が劣化する。また360 nmより長波の紫外線吸収性共重合体では、400 nm以上の領域に吸収を有し、光学フィルム自身が黄色く着色してしまう。

【0025】更に紫外線吸収性共重合体を添加した光学フィルムを作製する場合、一般に紫外線吸収性共重合体の相溶性が低いため、充分な量を添加する事が困難な場合が多い。即ち所望の紫外線吸収性能が得られるだけの多量の紫外線吸収性共重合体を添加した場合、ヘイズの上昇或いは析出等により透明性の低下が著しく、フィルム強度が低下する傾向となる。また充分相溶する程度の添加量に抑えた場合、充分な紫外線吸収性能が得られない。

【0026】相溶性を改善し、所望の量の紫外線吸収性共重合体を添加出来るようにする為には、紫外線吸収性共重合体の構成成分の一部に親水性の置換基を導入する事が好ましい。

【0027】以下、本発明に用いられる紫外線吸収性共重合体および紫外線吸収剤について詳述する。

a. 紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する、塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345 nm以上、360 nm以下の範囲にある紫外線吸収性共重合体に用いられる紫外線吸収性モノマー

紫外線吸収性共重合体及びモノマーについては、例えば特開昭60-38411号、及び特開昭58-178351号、同58-185677号、同56-501338号、同62-24247、同62-81376号、同62-230759号、同63-53544号、同63-55542号、同63-55543号、同63-201116号、同63-227575号、特開平4-19.

6

3869、同8-179464号、同7-90184号等多数の特許及び文献に記載されている。本発明に用いられる、最大吸収波長が345 nm以上360 nm以下の紫外線吸収性共重合体に用いられる紫外線吸収性モノマーは、それらの中から、分光光度計を用いて紫外分光吸収を測定する事により適宜選択する事が出来る。

【0028】最大吸収波長が345 nm以上360 nm以下の範囲にある紫外線吸収性共重合体に用いられる紫外線吸収性モノマーとしては、塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345 nm以上、360 nm以下の範囲にある紫外線吸収性モノマーとしては、好ましくは4'位にオキシアルキレン基を介して重合性基と結合した、2-(2'-ヒドロキシ)フェニルベンゾトリアゾール類から導かれる共重合体から選択される事が好ましい。そのような紫外線吸収性モノマーの例は、特開平9-34057号及び米国特許第4,943,519号、同第5,099,027号、同第5,455,152号、ヨーロッパ特許190003号、特願2000-214134号等に記載されている。

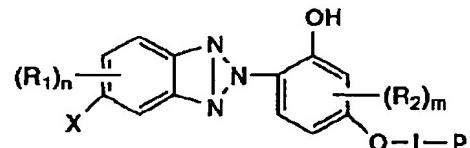
【0029】本発明の上記紫外線吸収性共重合体を構成する紫外線吸収性モノマーとしては、下記一般式1で示されるベンゾトリアゾール系のモノマーが特に好ましい。

【0030】

【化1】

一般式1

30



【0031】式中Lは置換基を有しても良い2価の連結基を表し、Pは重合可能な不飽和二重結合を有する基を表し、Xはハロゲン原子を表し、R₁及びR₂は各々置換基を表し、n及びmは0から3の整数を表す。

【0032】Lとしては、炭素数2～12の置換基を有しても良いアルキレン基が好ましく、特にエチレン基、プロピレン基及びブチレン基が好ましい。最大吸収波長の点では特にブチレン基が好ましい。

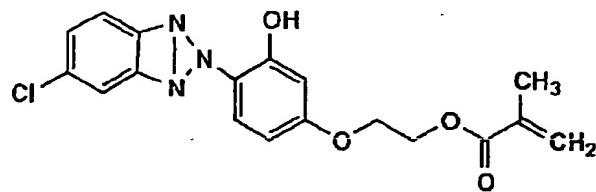
【0033】一般式1で表されるモノマーが親水性基を有する場合、親水性基はL上に置換する事が好ましい。この場合、Lとしては水酸基若しくはカルボキシル基の置換したアルキレン基が好ましい。Pとしては、アクリロイル基又はメタアクリロイル基が好ましい。R₁としてはハロゲン原子若しくはアルコキシ基が好ましく、R₂としてはアルキル基、特に分岐アルキル基が好ましい。n及びmは0若しくは1が好ましい。

(5)

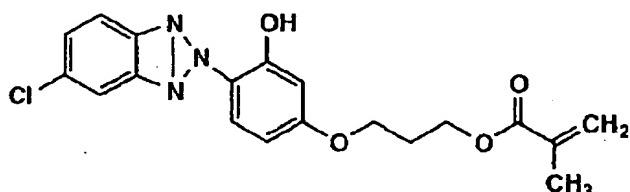
7

【0034】以下に、特に好ましい紫外線吸収性モノマーを例示するが、これらに限定されるものでは無い。
* 【化2】

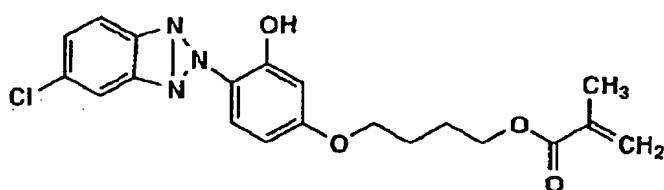
UVM-1



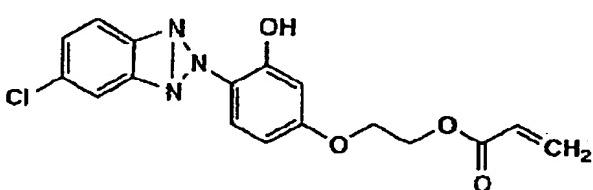
UVM-2



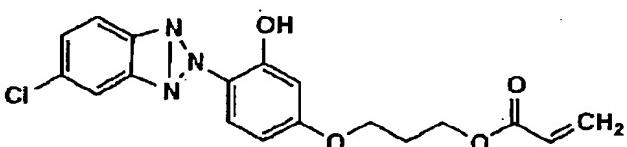
UVM-3



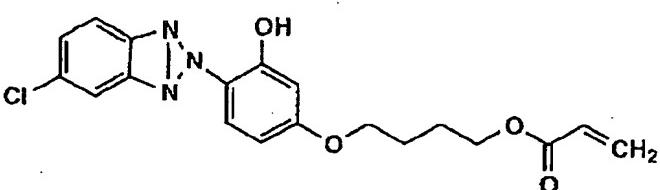
UVM-4



UVM-5



UVM-6

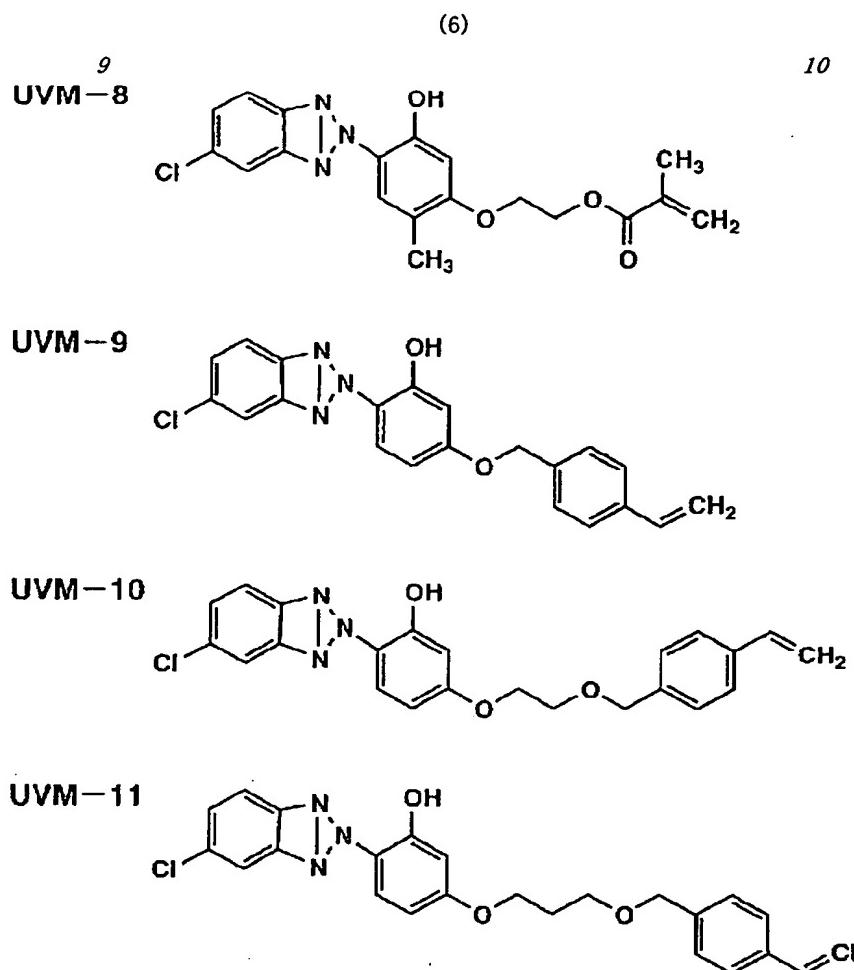


UVM-7



【0036】

【化3】



【0037】b. 紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する、塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345nm以上、360nm以下の範囲にある紫外線吸収性共重合体と併用する紫外線吸収剤

a. で記載した紫外線吸収性共重合体と併用する紫外線吸収剤は、塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が該紫外線吸収性共重合体より5nm以上短い紫外線吸収剤である。そのような紫外線吸収剤は、公知の紫外線吸収剤のなかから、分光光度計を用いて紫外分光吸収を測定する事により、適宜選択する事が出来る。紫外線吸収剤としては、例えばサリチル酸系紫外線吸収剤（フェニルサリシレート、p-tert-ブチルサリシレート等）或いはベンゾフェノン系紫外線吸収剤（2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン等）、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール等）、シアノアクリレート系紫外線吸収剤（2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-

-3-(3',4'-メチレンジオキシフェニル)-2-アクリレート等）、トリアジン系紫外線吸収剤（2-(2'-ヒドロキシ-4'-ヘキシルオキシフェニル)-4,6-ジフェニルトリアジン等）が知られているが、保存安定性の点でベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤が好ましい。特に2-(2'-ヒドロキシ)フェニルベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤でベンゾトリアゾールのベンゼン環部分が無置換のものが好ましく、更に3'位に置換基の無いものが好ましい。

【0038】ブリードアウトを低減するためには、最大吸収波長が前記紫外線吸収性共重合体より5nm以上短い紫外線吸収剤も紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する共重合体で有ることが好ましい。そのような紫外線吸収性共重合体は、a項で例示した紫外線吸収性共重合体の特許等に記載された紫外線吸収性モノマーの中から、分光光度計を用いて紫外分光吸収を測定する事により、当該紫外線吸収性共重合体より5nm以上短いモノマーを適宜選択し用いて、これをエチレン性不飽和モノマーと共に共重合する事によって得られる。構造は特に選ばないが、特に好ましい紫外線吸収性モノマーは下記構造のモノマーである。

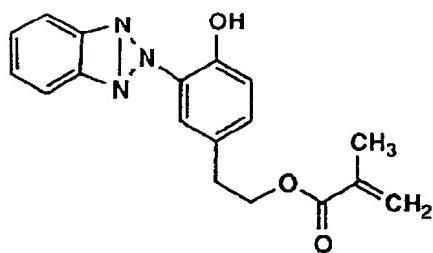
【0039】

【化4】

(7)

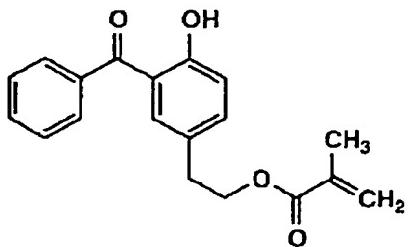
II

UVM-12



12

UVM-13



【0040】c. 分子内にアルコール性水酸基若しくはカルボキシル基を有する紫外線吸収性モノマー
 本発明の目的を達成する為には、紫外線吸収性モノマー及びエチレン性不飽和モノマー単位を有する紫外線吸収性共重合体に用いられる紫外線吸収性モノマー自身が、分子内にアルコール性水酸基若しくはカルボキシル基を有する親水性のモノマーであっても良い。このような親水性の紫外線吸収性モノマーとしては、好ましくは、アルコール性水酸基若しくはカルボキシル基の置換した連結基を介して重合可能な不飽和二重結合を有する紫外線

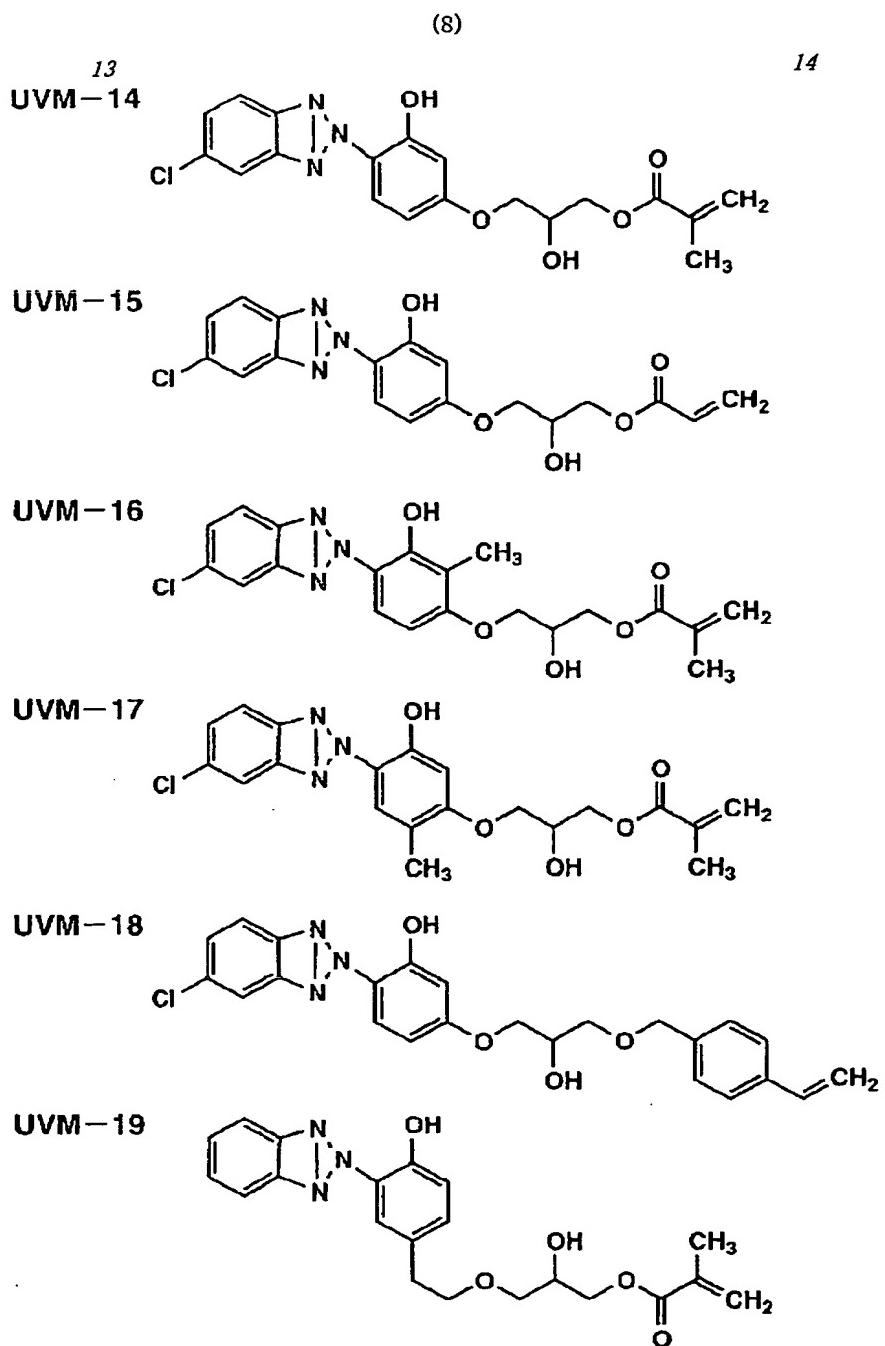
20

吸収性モノマーである。このような親水性の紫外線吸収性モノマーは、ソフトコンタクトレンズ用のモノマーとして知られており、例えば特開平2-63463号及び同3-139590号等に記載されている化合物を挙げる事が出来る。

【0041】以下に、特に好ましい親水性の紫外線吸収性モノマーを例示するが、これらに限定されるものでは無い。

【0042】

【化5】



【0043】d. 紫外線吸収性共重合体

本発明の目的を達成する為には、a. 及びb. で記載した紫外線吸収性モノマーから各々導かれる2種の紫外線吸収性共重合体を混合して用いても良く、またa. 及びb. 各々のモノマー成分を同時に共重合させて得られる紫外線吸収性共重合体を用いても良い。

【0044】また、塩化メチレン溶媒中で測定した最大吸収波長が345nm以上、360nm以下の範囲にある紫外線吸収性共重合体、若しくは最大吸収波長が該紫外線吸収性共重合体より5nm以上短い紫外線吸収性共重合体の両方或いは何れか一方が、c. で記載した様な親水性の紫外線吸収性モノマーから成る共重合体で有っても良い。

【0045】紫外線吸収性モノマーと共に重合可能なエチ

40 レン性不飽和モノマーとしては、例えばメタクリル酸エステル誘導体（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル等）、或いはアクリル酸エステル誘導体（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル等）、アルキルビニルエーテル（メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等）、アルキルビニルエ

(9)

15

ステル（ギ酸ビニル、酢酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等）、アクリロニトリル、塩化ビニル、スチレン等を挙げる事が出来る。

【0046】また紫外線吸収性モノマーと共に重合可能な親水性のエチレン性不飽和モノマーとしては、親水性で分子中に重合可能な不飽和二重結合を有するもので有れば特に制限されず、例えばアクリル酸或いはメタクリル酸等の不飽和カルボン酸、若しくはヒドロキシル基又はエーテル結合を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル（例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート、アクリル酸3-メトキシブチル）、アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の（N-置換）（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルオキソリドン等が挙げられる。

【0047】親水性のエチレン性不飽和モノマーとしては、水酸基若しくはカルボキシル基を分子内に有するアクリレートまたはメタアクリレートが好ましい。

【0048】上記紫外線吸収性モノマー及び、これと共に重合可能な親水性エチレン性不飽和モノマー及び分子中に親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーの使用割合は、得られる紫外線吸収性共重合ポリマーと透明樹脂との相溶性、光学フィルムの透明性や機械的強度に対する影響を考慮して選択される。

【0049】好ましくは紫外線吸収性共重合体中に、紫外線吸収性モノマーが20質量%以上、50質量%以下、更に好ましくは20質量%以上、40質量%以下の比率で含有される様に両者を配合するのが良い。紫外線吸収性モノマーの含有量が20質量%未満の場合、所望のUV吸収性能を得るために多量の添加が必要となり、ヘイズの上昇或いは析出等により透明性が低下し、フィルム強度が低下する傾向となる。紫外線吸収性モノマーの含有量が50質量%より大きい場合、透明樹脂との相溶性が悪くなる傾向に有り、また溶媒に対する溶解度が小さくなり、フィルム形成する場合の作業性に劣る。

【0050】また、親水性エチレン性不飽和モノマーは上記紫外線吸収性共重合体中に、0.1質量%から50質量%含まれる事がセルロースエステルとの相溶性が改良され、ヘイズを低く出来るため好ましい。更に好ましい含量は1質量%以上、20質量%以下であり、最も好ましい含量は3質量%以上、10%質量以下である。

【0051】紫外線吸収性モノマー自身に親水性基が置換している場合、親水性の紫外線吸収性モノマーと、親水性エチレン性不飽和モノマーの合計の含量が上記範囲内に有ることが好ましい。

16

【0052】紫外線吸収性モノマー及び親水性エチレン性不飽和モノマーの好ましい含有量を満たすために、両者に加え更に分子中に親水性基を有さないエチレン性不飽和モノマーを共重合させる事が好ましい。

【0053】紫外線吸収性モノマー及び、（非）親水性エチレン性不飽和モノマーは各々2種以上混合して共重合させても良い。

【0054】本発明に用いる紫外線吸収性共重合体の重量平均分子量は2000以上20000以下が好ましく、更に好ましくは7000以上15000以下である。重量平均分子量が2000未満の場合、フィルム表面への滲出が起こる傾向が有ると同時に、経時で着色する傾向が認められた。また20000より大きい場合、フィルム樹脂との相溶性が悪く成る傾向がある。

e. 重合方法

本発明の紫外線吸収性共重合ポリマーの重合方法は特に問わないが、従来公知の方法を広く採用する事ができ、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが挙げられる。ラジカル重合法の開始剤としては、例えば、アゾ化合物、過酸化物等が挙げられ、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、アゾビスイソブチル酸ジエステル誘導体、過酸化ベンゾイルなどが挙げられる。

重合溶媒は特に問わないが、例えば、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、メタノール等のアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン、シクロヘキサン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、水溶媒等が挙げられる。溶媒の選択により、均一系で重合する溶液重合、生成したポリマーが沈澱する沈澱重合、ミセル状態で重合する乳化重合を行うこともできる。

【0055】本発明の紫外線吸収性共重合ポリマーの重量平均分子量は、公知の分子量調節方法で調整する事が出来る。そのような分子量調節方法としては、例えば四塩化炭素、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動剤を添加する方法等が挙げられる。重合温度は通常室温から130℃、好ましくは50℃から100℃で行われる。

【0056】本発明に用いられる紫外線吸収性共重合ポリマーは、光学フィルムを形成する透明樹脂（例えば三酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ノルボルネン系樹脂等）に対し、0.01～40質量%の割合で混ぜることが好ましく、更に好ましくは0.5～10質量%の割合で混ぜることが好ましい。この時、光学フィルムを形成したときのヘイズが0.5以下であれば特に制限はされないが、好ましくは、ヘイズが0.2以下である。更に好ましくは、光学フィルムを形成したときのヘイズが0.2

(10)

17

以下、かつ380nmにおける透過率が10%以下であることである。

【0057】また、本発明の紫外線吸収性共重合ポリマーは透明樹脂に混合する際に、必要に応じて他の低分子化合物若しくは高分子化合物、無機化合物などと一緒に用いることもできる。例えば、本発明の紫外線吸収性共重合ポリマーと、他の低分子紫外線吸収剤を透明樹脂に同時に混合することも好ましい態様の一種である。同様に酸化防止剤、可塑剤、難燃剤等の添加剤を同時に混合することも好ましい態様の一種である。

【0058】本発明に用いられる、光学フィルムを形成する透明樹脂としては、例えばセルロースエステル、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ノルボルネン系樹脂等がある。それらの内、最も好ましいものとしてセルロースエステルがあげられる。

【0059】本発明に用いられるセルロースエステルは、セルロースの低級脂肪酸エステルであることが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エステルに於ける低級脂肪酸とは炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味し、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等や、特開平10-45804号、同8-231761号、米国特許第2,319,052号等に記載されているようなセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルを用いることが出来る。上記の中でも、特に好ましく用いられるセルロースの低級脂肪酸エステルはセルローストリニアセテート、セルロースアセテートプロピオネートである。

【0060】セルローストリニアセテートの場合には、フィルム強度の観点から、特に重合度250~400、平均酢化度(結合酢酸量)54.0~62.5%のものが好ましく用いられ、更に好ましいのは、平均酢化度が58.0~62.5%のセルローストリニアセテートである。

【0061】最も好ましいセルロースの低級脂肪酸エステルは炭素原子数2~4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基又はブチリル基の置換度をYとした時、下記式(I)及び(II)を同時に満たすセルロースエステルを含むセルロースエステルである。

【0062】式(I) $2.6 \leq X + Y \leq 3.0$

式(II) $0 \leq X \leq 2.5$

このうち特にセルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられ、中でも $1.9 \leq X \leq 2.5$ であり、 $0.1 \leq Y \leq 0.9$ であることが好ましい。アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在しているものである。これらのセルロースエステルは公知の方法で合成することができる。

【0063】セルロースエステルは綿花リンター、木材

18

パルプ、ケナフ等を原料として合成されたセルロースエステルを単独或いは混合して用いることができる。ベルトやドラムからの剥離性がもし問題になれば、ベルトやドラムからの剥離性が良い綿花リンターから合成されたセルロースエステルを多く使用すれば生産性が高く好ましい。木材パルプから合成されたセルロースエステルを混合し用いた場合、綿花リンターから合成されたセルロースエステルの比率が40質量%以上で剥離性の効果が顕著になるため好ましく、60質量%以上が更に好ましく、剥離性の効果という点では綿花リンター単独で使用することが最も好ましい。

【0064】本発明の光学フィルムとして好ましいセルロースエステルフィルム(単にフィルムともいう)の製造方法について説明する。

【0065】本発明に用いられるセルロースエステルフィルムは、本発明の紫外線吸収性共重合体又は紫外線吸収剤等の混合物を含有する溶液とセルロースエステルが溶解しているドープ液とをインラインで混合、攪拌・混合したものを製膜することで得られる。

【0066】本発明に於いてセルロースエステルが溶解しているドープ液とは、セルロースエステルが溶剤(溶媒)に溶解している状態にある溶液であり、前記ドープ液には可塑剤や必要によりその他の添加剤を加えることも出来る。該ドープ液中のセルロースエステルの濃度としては10~30質量%が好ましく、更に好ましくは、18~20質量%である。

【0067】本発明で用いられる溶剤は単独でも併用でもよいが、良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、更に好ましくは、良溶剤と貧溶剤の混合比率は良溶剤の70~95質量%に対し、貧溶剤は30~5質量%である。

【0068】本発明に用いられる良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するか又は溶解しないものを貧溶剤と定義している。そのため、セルロースエステルの結合酢酸量によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトンを溶剤として用いるときには、セルロースエステルの結合酢酸量55%では良溶剤になり、結合酢酸量60%では貧溶剤となってしまう。

【0069】本発明に用いられる良溶剤としては、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類が挙げられる。セルロースエステルの結合酢酸量によっては、良溶剤にも、貧溶剤にもなる溶剤としては、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチルなどが挙げられる。

【0070】本発明に用いられる貧溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン等が好ましく用いられる。

【0071】上記のドープ液を調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては一般的な方法を用いることができるが、好ましい方法としては、セルロースエス

テルを良溶剤と混合し、湿潤或いは膨潤させ、更に良溶剤と混合する方法が挙げられる。このとき加圧下、溶剤の常温での沸点以上、かつ溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱し、攪拌しながら溶解する方法が、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止できるため、より好ましい。

【0072】加圧は窒素ガスなどの不活性気体を圧入する方法や、加熱による溶剤の蒸気圧の上昇によって行つてもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

【0073】溶剤を添加しての加熱温度は、使用溶剤の沸点以上、かつ該溶剤が沸騰しない範囲の温度が好ましく、例えば60℃以上、特に70～110℃の範囲に設定するのが好適である。又、圧力は設定温度で、溶剤が沸騰しないように調整される。

【0074】次に、このセルロースエステル溶液を濾紙などの適当な濾過材を用いて濾過する。本発明に於ける濾過材としては、不溶物などを除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さすぎると濾過材の目詰まりが発生しやすいという問題点ある。このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001～0.008mmの範囲の濾材がより好ましく、0.003～0.006mmの範囲の濾材が更に好ましい。

【0075】濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することが出来るが、ポリプロピレン、テフロン(登録商標)等のプラスチック製の濾材やステンレス等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。

【0076】ドープ液の濾過は通常の方法で行うことが出来るが、加圧下、溶剤の常圧での沸点以上でかつ溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過材前後の差圧(以下、濾圧とすることがある)の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度範囲は45～120℃であり、45～70℃がより好ましく、45～55℃の範囲であることが更に好ましい。

【0077】濾圧は小さい方が好ましく、 $1.6 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下であることが好ましく、 $1.2 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下であることが更に好ましい。

【0078】溶解後は冷却しながら容器から取り出され、又は容器からポンプ等で抜き出して熱交換器などで冷却し、これを製膜に供する。このときの冷却温度は常温まで冷却してもよいが、沸点より5～10℃低い温度まで冷却し、その温度のままキャスティングを行う方が、ドープ液の粘度を低減できるためより好ましい。

【0079】流延(キャスト)工程に於ける支持体はベルト状もしくはドラム状のステンレスを鏡面仕上げした支持体が好ましく用いられる。キャスト工程の支持体の温度は一般的な温度範囲0℃～溶剤の沸点未満の温度で

流延することができるが、0～30℃の支持体上に流延するほうが、ドープをゲル化させ剥離限界時間を上げられるため好ましく、5～15℃の支持体上に流延することが更に好ましい。剥離限界時間とは透明で平面性の良好なフィルムを連続的に得られる流延速度の限界に於いて、流延されたドープ液が支持体上にある時間をいう。剥離限界時間は短い方が生産性に優れていて好ましい。

【0080】溶液温度、支持体温度は高いほど溶媒の乾燥速度が速くできるので好ましいが、あまり高すぎると発泡したり、平面性が劣化する場合がある。

【0081】又、剥離する際の支持体温度を10～40℃、更に好ましくは15～30℃にすることでフィルムと支持体との密着力を低減できるので好ましい。

【0082】製造時のフィルムが良好な平面性を示すためには、支持体から剥離する際の残留溶媒量は10～150質量%が好ましく、更に好ましくは80～150質量%であり、特に好ましくは、100～130質量%である。残留溶剤中に含まれる良溶剤の比率は50～90質量%が好ましく、更に好ましくは60～90質量%であり、特に好ましくは70～80質量%である。

【0083】残留溶剂量はヘッドスペースサンプラーを接続したガスクロマトグラファーで測定することができる。本発明では、ヒューレット・パッカード社製ガスクロマトグラファー5890型SERIISIIとヘッドスペースサンプラーHP7694型を使用し、以下の測定条件で行った。

【0084】

ヘッドスペースサンプラー加熱条件：120℃、20分
GC導入温度：150℃

昇温：40℃、5分保持後、100℃(8℃/分)まで
カラム：J & W社製DB-WAX(内径0.32mm、長さ30m)

本発明に於いては、残留溶剂量は下記式で定義される。

【0085】 $\text{残留溶剂量} = (\text{フィルムに含まれる溶剤質量}) / (\text{加熱処理後のフィルム質量}) \times 100\%$
尚、残留溶剂量を測定する際の加熱処理とは、ガスクロマトグラファーで測定後のフィルムを更に115℃で1時間の加熱処理を行うことを表す。

【0086】前記支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、通常196～245N/mで剥離が行われるが、セルロースエステルの単位質量当たりの紫外線吸収剤の含有量が多く、且つ、従来よりも薄膜化されている本発明のセルロースエステルフィルムは、剥離の際にシワが入りやすいため、剥離できる最低張力から167N/m以内の力で剥離することが好ましく、更に好ましくは、最低張力から137N/m以内の力で剥離することである。

【0087】又、セルロースエステルフィルムの乾燥工程に於いては、支持体より剥離したフィルムを更に乾燥し、残留溶媒量を3質量%以下にすることが好ましく、

(12)

21

更に好ましくは、0.5質量%以下である。

【0088】フィルム乾燥工程では一般にロール懸垂方式、又はテンター方式でフィルムを搬送しながら乾燥する方式が採られる。液晶表示部材用としては、テンター方式で幅を保持しながら乾燥させることが、寸法安定性を向上させるために好ましい。特に支持体より剥離した直後の残留溶剤量の多いところで幅保持を行うことが、寸法安定性向上効果をより發揮するため特に好ましい。

【0089】フィルムを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行う。簡便さの点で熱風で行うのが好ましい。乾燥温度は40～150℃の範囲で3～5段階の温度に分けて、段々高くしていくことが好ましく、80～140℃の範囲で行うことが寸法安定性を良くするため更に好ましい。

【0090】本発明に於いて、上記のようにして製膜されたセルロースエステルフィルムの面内方向に於けるレターデーション R_0 (nm)は小さいほど好ましい。本発明のセルロースエステルフィルムは用途により1000nm未満ものが適宜用いられる。偏光板保護フィルムとしては、 R_0 が20nm未満のものが好ましく、更に好ましくは10nm未満であることが望まれる。特に好ましくは0～5nmのものが用いられる。

【0091】本発明に用いられるセルロースエステルフィルムでは、製膜方向(長手方向に相当する)と、フィルムの遅相軸とのなす角度 θ が0°(長手方向)或いは90°(幅手方向)に近いほど好ましい。

【0092】好ましくは θ と面内方向のレターデーション R_0 が下記の関係にあることがより好ましい。

【0093】 $P \leq 1 - \sin^2(2\pi\theta/180) \times \sin^2(\pi R_0/\lambda)$

P は0.999、 λ は R_0 及び θ を求めるための三次元屈折率測定の際の光の波長590nmである。更に好ましくは P が0.9995であるときに θ と R_0 が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくは P が0.9998であるときに θ と R_0 が上式を満たすことが好ましい。

【0094】又、本発明のセルロースエステルフィルムでは厚み方向のレターデーション R_t は0～300nmであるものが好ましく、更に30～150nmのものが好ましく、特に40～120nmであるものが特に好ましく用いられる。 R_t は液晶表示装置の設計に合わせて、適宜好ましい値のものが用いられる。

【0095】尚、 R_0 、 R_t 、 θ は下記の方法で求めることができる。

レターデーション値(R_t 、 R_0)及び遅相軸角度の測定

自動複屈折率計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて試料を23℃、55%RHの環境下で、590nmの波長に於いて3次元屈折率測定を行

22

い、遅相軸角 θ 及び屈折率 N_x 、 N_y 、 N_z を求める。下記式(1)及び(2)に従って厚み方向のレターデーション値 R_t と面内方向のレターデーション値 R_0 を算出する。

【0096】式(1)

$$R_t \text{ 値} = ((N_x + N_y) / 2 - N_z) \times d$$

式(2)

$$R_0 \text{ 値} = (N_x - N_y) \times d$$

式中、 N_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 N_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率、 N_z はフィルムの厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。

【0097】本発明のセルロースエステルフィルムを位相差板(例えば1/4λ板、1/2λ板等)として利用する場合は、 R_0 が100～500nmのものが好ましく用いられ、 θ は約0°(長尺方向)、約45°、約90°(幅手方向)であるものが用途或いは使用方法に応じて適宜選択される。例えば、2枚の偏光板保護フィルムで偏光子をサンドイッチして作られる偏光板に於いて、一方の偏光板保護フィルムを1/4λ板とし、偏光子の透過軸方向と1/4λ板の遅相軸方向とが約45°となるように配置されることによって円偏光板を得ることができる。

【0098】本発明のセルロースエステルフィルムには、セルロースエステル以外のポリマーを含有させることが好ましい。本発明に用いられるポリマーとは、モノマーを重合してなるMwが400～5000の高分子であり、オリゴマーと呼ばれるものも含んでいる。重量平均分子量Mwは400～3000であることがより好ましく、400～2000が更に好ましい。

【0099】該ポリマーのMw/Mnは特に限定されないが、1～5の範囲にあることが好ましく、2～5の範囲がより好ましく、3～5の範囲が更に好ましい。

【0100】該ポリマーのMz/Mwは特に限定されないが、1～3の範囲にあることが好ましく、1～2.5の範囲がより好ましい。

【0101】Mw、Mn、MzはGPC(Gel Permeation Chromatography)を用いて通常の方法で測定することが出来る。

【0102】該ポリマーの添加量は特に限定されないが、セルロースエステルに対して15～50質量%含有することが好ましく、15～45質量%がより好ましく、20～40質量%が更に好ましい。

【0103】本発明に用いられるポリマーの種類は特に限定されないが、ポリエステル、ポリエステルエーテル、ポリエステルウレタン、ポリウレタン、ビニルポリマー、アクリル酸ポリマー、メタクリル酸ポリマー、及びこれらの共重合体などが挙げられる。これらのポリマーの中でも、ポリエステル、ポリエステルエーテル、ビニルポリマーが特に好ましい。

(13)

23

【0104】ポリエステルの種類は特に限定されないが、例えば以下のようなものを好ましく用いることが出来る。好ましい多塩基性酸としてはアジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、又はそれらの組み合わせ物などを挙げることが出来る。好ましい多価アルコールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-ブロピレングリコール、1, 3-ブロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、又はそれらの組み合わせなどを挙げることが出来る。ポリマーの末端は1価の酸又は1価のアルコールで修飾しても良い。

【0105】ポリエステルエーテルの種類は特に限定されないが、例えば上記ポリエステルとエーテル単位を組み合わせたものや、上記二塩基性酸とエーテル単位を重合したポリエステルエーテルなどを好ましく用いることが出来る。エーテル単位としては特に限定されないが、例えばポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレンエーテルグリコール、又はそれらの組み合わせなどを挙げることが出来る。ポリマーの末端は1価の酸又は1価のアルコールで修飾しても良い。

【0106】ビニルポリマーの種類は特に限定されないが、例えば酢酸ビニルを含むビニルポリマーを好ましく用いることが出来る。酢酸ビニルを含むビニルポリマーは酢酸ビニルのホモポリマーでも良いし、他のモノマーと共に重合しても良い。共重合に用いられるモノマーは特に限定されないが、例えばマレイン酸エステル、フマル酸エステル、塩化ビニル、ビニルアルコール、ビニルアルコールエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどを挙げることが出来る。各モノマーは、炭素数1~4のアルキル基、又はベンゼン環を有する酸又はアルコールでエステル化されていることが好ましい。

【0107】本発明に於いて、ポリマー以外に低分子の可塑剤を添加してもよい。本発明に用いることのできる低分子の可塑剤としては特に限定されないが、例えばリン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤などを好ましく用いることが出来る。リン酸エステル系可塑剤では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系可塑剤では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジベンジルフタレ

10

20

30

40

50

24

ート、グリコレート系可塑剤ではブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート等を好ましく用いることができる。これらの可塑剤は単独或いは2種以上混合して用いることができる。

【0108】低分子可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して0~20質量%が好ましい。液晶表示部材用としては、寸法安定性の観点から1~15質量%が更に好ましく、特に好ましくは、2~12質量%である。

【0109】加工性とはベースフィルムや液晶表示部材をスリット加工や打ち抜き加工する際の加工のしやすさのことで、加工性が悪いと切断面がノコギリ状になり切り屑が発生し、製品に付着して異物故障となるため好ましくない。

【0110】本発明の光学フィルムは、高い寸法安定性、良好な紫外線カット性能から液晶表示用部材に用いられるのが好ましい。液晶表示用部材とは液晶表示装置に使用される部材のこと、例えば、偏光板、偏光板用保護フィルム、位相差板、反射板、視野角拡大フィルム、防眩フィルム、無反射フィルム、反射防止フィルム、帯電防止フィルム、輝度向上フィルム等が挙げられる。上記記載の中でも、寸法安定性に対しても厳しい要求のある偏光板、偏光板用保護フィルム、位相差板、視野角拡大フィルムに於いて、本発明の光学フィルムは更に好ましく用いられる。

【0111】本発明の光学フィルムには、必要ならばマット剤として微粒子を加えてもよい。本発明に使用される微粒子の内、無機化合物の例として、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子径が3~20nmであり、かつ見かけ比重が7.0~3.00g/リットルであるものが好ましい。1次平均粒子径は5~16nmが好ましく、更に5~12nmが好ましい。1次粒子の平均径が小さい方がヘイズが低く好ましい。見かけ比重は9.0~2.00g/リットルが好ましく、1.00~2.00g/リットルが更に好ましい。見かけ比重が大きい程高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【0112】マット剤の添加量は1m²当たり0.01~1.0gが好ましく、0.03~0.3gが更に好ましく、0.04~0.1gが最も好ましい。

【0113】二酸化珪素の微粒子は、例えばエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600

(14)

25

(以上日本アエロジル(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR 976及びR 811(以上日本アエロジル(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。

【0114】ポリマーの例として、シリコーン樹脂、弾性樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができるが、シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240(以上東芝シリコーン(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。

【0115】これらの中でアエロジル200V、アエロジルR 972Vが光学フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましい。

【0116】本発明の光学フィルムは液晶表示装置において用いられる偏光板に、偏光板用保護フィルムとして有利に用いられるが、偏光板の作製方法について以下に説明する。

【0117】偏光板は、一般的な方法で作製することができるが、先ず、偏光板の主たる構成要素である偏光膜について説明する。

【0118】偏光膜は一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。これらは、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。

【0119】この様にして作製された偏光膜の面上に偏光板用保護フィルムとして、本発明の光学フィルムである透明なプラスチックフィルムが張り合わされて偏光板が形成される。例えば、本発明のセルロースエステルフィルム(本発明の光学フィルム)をアルカリケン化処理し、上記のようにして沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光膜の両面に、完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる。アルカリケン化処理とは、このときの水系接着剤の濡れを良くし、接着性向上させるために、セルロースエステルフィルムを高温の強アルカリ液中に浸ける処理のことをいう。

【0120】特に前記偏光板としては、第1の光学フィルム、偏光子、第2の光学フィルムで形成され、前記第1又は第2の光学フィルムが上述した本発明の光学フィルムであることが好ましい。第1の光学フィルム又は第2の光学フィルムを本発明の光学フィルムにすることによって、偏光膜を紫外線から保護することができる。更に本発明の光学フィルムから作られた偏光板を液晶表示装置に使用することによって、液晶セルを紫外線から保護することができるため好ましい。

26

【0121】

【実施例】以下、実施例により本発明の態様を具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。尚、以下の「部」は「質量部」を表す。

【0122】合成例

以下に本発明に用いられる紫外線吸収性共重合体の合成例を示す。

【0123】〈UVP-2の合成〉紫外線吸収性モノマーUVM-1は特開平9-34057号記載の方法に従って合成する事が出来る。以下にUVM-1とHEMA(メタクリル酸2-ヒドロキシエチル)及びMMA(メタクリル酸メチル)との重合方法を示す。

【0124】テトラヒドロフラン100mlにUVM-1を6.0g、HEMAを1.0g及びMMAを13.0g加え、次いでアゾイソブチロニトリル2.52gを溶解したテトラヒドロフラン60mlを加えた。窒素雰囲気下、70℃で9時間重合した。テトラヒドロフランを減圧留去した後、30mlのテトラヒドロフランに再溶解し、大過剰のメタノールに滴下した。析出した沈殿を濾取し、40℃で真空乾燥した。17.0gの灰白色紺状重合体を得た。このものは、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により、重量平均分子量8000のものと確認した。またNMRスペクトル及びUVスペクトルから、該重合体がUVM-1とHEMA及びMMAの共重合体である事を確認した。該重合体の組成は略、UVM-1:HEMA:MMA=30:5:65であった。

【0125】〈UVP-8の合成〉紫外線吸収性モノマーUVM-14は特開平2-63463号記載の方法に従って合成する事が出来る。以下にUVM-14とMMA(メタクリル酸メチル)との重合方法を示す。

【0126】テトラヒドロフラン100mlにUVM-14を4.0g及びMMAを16.0g加え、次いでアゾイソブチロニトリル2.0gを溶解したテトラヒドロフラン60mlを加えた。窒素雰囲気下、70℃で9時間重合した。テトラヒドロフランを減圧留去した後、30mlのテトラヒドロフランに再溶解し、大過剰のメタノールに滴下した。析出した沈殿を濾取し、40℃で真空乾燥した。16.5gの灰白色紺状重合体を得た。このものは、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により、重量平均分子量9500のものと確認した。またNMRスペクトル及びUVスペクトルから、該重合体がUVM-14とMMAの共重合体である事を確認した。該重合体の組成は略、UVM-14:MMA=20:80であった。

【0127】〈UVP-12の合成〉テトラヒドロフラン100mlにUVM-1を4.0g、UVM-12を2.0g及びMMAを14.0g加え、次いでアゾイソブチロニトリル2.52gを溶解したテトラヒドロフラン60mlを加えた。窒素雰囲気下、70℃で9時間重

(15)

27

合した。テトラヒドロフランを減圧留去した後、30mLのテトラヒドロフランに再溶解し、大過剰のメタノールに滴下した。析出した沈殿を濾取し、40℃で真空乾燥した。17.5gの灰白色粉状重合体を得た。このものは、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により、重量平均分子量12000のものと確認した。またNMRスペクトル及びUVスペクトルから、該重合体がUVM-1とUVM-12及びMMAの共重合体である事を確認した。該重合体の組成は略、UVM-1 : UV M-12 : MMA = 20 : 10 : 70であった。

* 10

28

* 【0128】本発明に用いる他の紫外線吸収性モノマー及び紫外線吸収性共重合ポリマーは同様の操作によって、或いは公知の文献を参照して合成することが出来る。

【0129】表1に以下の実施例で用いる、本発明の紫外線吸収性共重合ポリマーの構造、組成及び塩化メチレン中で測定した最大吸収波長を示す。

【0130】

【表1】

N o.	UVモノマー	親水性モノマー	非親水性モノマー	最大吸収波
UVP-1	UVM-1 30部		MMA 70部	349 nm
UVP-2	UVM-1 30部	HEMA 5部	MMA 65部	349 nm
UVP-3	UVM-2 30部	HEMA 5部	MMA 65部	350 nm
UVP-4	UVM-3 30部		MMA 70部	352 nm
UVP-5	UVM-3 30部	HEMA 5部	MMA 65部	352 nm
UVP-6	UVM-4 30部	HEMA 5部	MMA 65部	349 nm
UVP-7	UVM-10 20部	HEA 10部	MMA 70部	349 nm
UVP-8	UVM-14 20部		MMA 80部	347 nm
UVP-9	UVM-12 30部		MMA 70部	338 nm
UVP-10	UVM-19 20部		MMA 80部	338 nm
UVP-11	UVM-12 30部	HEMA 5部	MMA 65部	338 nm
UVP-12	UVM-1 / UVM-12 20部 / 10部		MMA 70部	345 nm
UVP-13	UVM-1 / UVM-19 25部 / 5部		MA 70部	347 nm
UVP-14	UVM-13 30部		MMA 70部	330 nm
UVP-15	UVM-1 30部	HEMA 0.5部	MMA 69.5部	349 nm
UVP-16	UVM-1 30部	HEMA 1部	MMA 69部	349 nm
UVP-17	UVM-1 30部	HEMA 1.5部	MMA 55部	349 nm
UVP-18	UVM-1 30部	HEMA 2.5部	MMA 45部	349 nm

【0131】表1に於てUVモノマーは紫外線吸収性モノマーを表し、親水性モノマーは該紫外線吸収性モノマーと共に重合させる親水性のエチレン性不飽和モノマーを表し、非親水性モノマーは、分子中に親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーを表す。尚、表中の略称は以下の通りである。

MMA：メタクリル酸メチル、HEMA：メタクリル酸※

(酸化珪素分散液)

※ 2-ヒドロキシエチル、HEA：アクリル酸2-ヒドロキシエチル、MA：アクリル酸メチル。

【0132】実施例1

〈試料1～29の作製〉以下の如く試料1～29を作製した。

【0133】

アエロジル200V(日本アエロジル(株)製)
(一次粒子の平均径12nm、見掛け比重100g/リットル)

10部

エタノール

90部

以上をディゾルバーで30分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。分散後の液濁度は93ppmであった。液濁度は、T-2600DA(東京電色工★

(添加液Aの作製)

★業(株)社製)を使用して測定した。

【0134】

紫外線吸収剤 UVP-1(表1に記載)

7部

紫外線吸収剤 Ti-171

1部

メチレンクロライド

100部

(16)

29

以上を密閉容器に投入し、加熱・攪拌しながら、完全に溶解し、濾過した。これに酸化珪素分散液10部を攪拌しながら加えて、更に30分間攪拌した後、濾過し、添加液Aを調製した。

【0135】(添加液B～Vの作製) 添加液Aの紫外線*

30

* 吸収剤および添加量を表2に示す様にえた添加液B～Vを作製した。

【0136】

【表2】

サンプル名	紫外線吸収剤1		紫外線吸収剤2		備考
	紫外線吸収剤	添加量	紫外線吸収剤	添加量	
添加液A	UVP-1	7質量部	Ti-171	1質量部	本発明
添加液B	UVP-4	7質量部	Ti-328	1質量部	本発明
添加液C	UVP-1	6質量部	UVP-14	3質量部	本発明
添加液D	UVP-4	6質量部	UVP-9	3質量部	本発明
添加液E	UVP-12	9質量部			本発明
添加液F	UVP-2	10質量部			本発明
添加液G	UVP-3	10質量部			本発明
添加液H	UVP-5	10質量部			本発明
添加液I	UVP-15	10質量部			本発明
添加液J	UVP-16	10質量部			本発明
添加液K	UVP-17	10質量部			本発明
添加液L	UVP-18	10質量部			本発明
添加液M	UVP-2	6質量部	UVP-9	3質量部	本発明
添加液N	UVP-3	6質量部	UVP-9	3質量部	本発明
添加液O	UVP-5	6質量部	UVP-14	3質量部	本発明
添加液P	UVP-6	7質量部	Ti-171	1質量部	本発明
添加液Q	UVP-7	7質量部	Ti-171	1質量部	本発明
添加液R	UVP-8	7質量部	Ti-171	1質量部	本発明
添加液S	UVP-8	6質量部	UVP-9	3質量部	本発明
添加液T	UVP-1	10質量部			比較例
添加液U	Ti-326	2質量部	Ti-109	2質量部	比較例
添加液V	UVP-1	7質量部	Ti-109	1質量部	比較例

【0137】Ti-171:チヌビン171(チバ・スペシャリティケミカルズ(株)製)

最大吸収波長342.5nm

Ti-109:チヌビン109(チバ・スペシャリティケミカルズ(株)製)

最大吸収波長351.0nm

※ Ti-326:チヌビン326(チバ・スペシャリティケミカルズ(株)製)

※ 最大吸収波長351.6nm

Ti-328:チヌビン328(チバ・スペシャリティケミカルズ(株)製)

※ 最大吸収波長345.0nm

(ドープ液Aの調製)

リンター綿から合成されたセルローストリニアセテート 85部

木材パルプから合成されたセルローストリニアセテート 15部

アジピン酸-1,3-ブチレングリコールの

ポリエステル(Mw=600) 10.0部

化合物KS-1 10.0部

メチレンクロライド 475部

エタノール 50部

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、濾過し、ドープ液Aを調製した。

【0138】

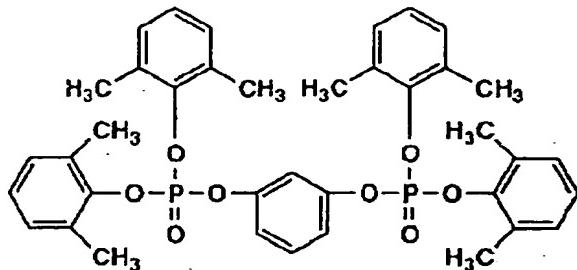
【化6】

(17)

31

化合物KS-1

32



【0139】(製膜工程) ドープ液A 100部に対して添加液Aを、表3に示すような添加量で加えて、インラインミキサー(東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ)で十分混合し、濾過した。次いで、ベルト流延装置を用い、温度33℃、1500mm幅でステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶媒量が100%になるまで溶媒を蒸発させ、剥離張力130N/mでステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したセルローストリニアセテートフィルムを1300mm幅にスリットし、その後、テンターデ幅方向に1.05倍延伸し、その後、乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、1100mm幅にスリットし、セルローストリニアセテートフィルム試料1を得た。このときのセルローストリニアセテートフィルムの膜厚は40μmであった。

【0140】試料1の添加液Aを表3に示すような添加液および添加量に変えた以外は同様にして試料2~24を作製した。

【0141】(評価) 得られた試料2~24を下記に示す測定方法に従って評価した。結果を表3、4に示す。

【0142】《測定方法》

(UV性能) Spectrophotometer U-3200(日立製作所製)を用い、フィルム試料の分光吸収スペクトルを測定し、500nmと380nmに於ける透過率を求め、以下のようにランク分けを行った。500nmの透過率は高い程優れており、380nmの透過率は低い程優れている。

(500nm透過率)

- A・・・透過率92%以上
- B・・・透過率90%以上92%未満
- C・・・透過率85%以上90%未満
- D・・・透过率85%未満

(380nm透過率)

- A・・・透過率3%未満
- B・・・透過率3%以上6%未満
- C・・・透過率6%以上10%未満
- D・・・透過率10%以上

(ヘイズ) フィルム試料4枚を重ね合わせ、ASTM-D1003-52に従って、東京電色工業(株)社製T-2600DAを使用して測定した。

【0143】(ロール汚れ) 10000mのセルロースエステルフィルムを作製した後、ステンレスバンド支持体から剥離したフィルムが接する一本目のロールの汚れ具合を目視で観察し、以下のランクに分けて評価した。尚、A~Cは生産が続けられるレベルであり、Dは生産を中断してロールを清掃するレベルである。

【0144】

- A・・・ロールが汚れているのが全くわからない
- B・・・ロールが部分的に汚れているのがかすかにわかる
- C・・・ロールが全面的に汚れているのがかすかにわかる
- D・・・ロールが全面的に汚れているのがはっきりわかる

(耐久性) フィルム試料をキセノンロングライフウェーブメーターで、照度7万ルクス、60℃で1000時間放置前後の分光透過率の評価を行った。耐久性前後の分光透過率の変化を下記のレベルに分けた。変化が少ないほど優れている。

【0145】

- ◎・・・変化が3%未満
- ・・・変化が3%以上5%未満
- △・・・変化が5%以上10%未満
- ×・・・変化が10%以上

(レターデーション値の測定) 自動複屈折率計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて試料を23℃、55%RHの環境下で、590nmの波長に於いて3次元屈折率測定を行い、遅相軸角θ及び屈折率Nx、Ny、Nzを求め、前記式(1)及び(2)により厚み方向のレターデーション値Rtと面内方向のレターデーション値R0を各試料について算出した。

【0146】(輝点異物) 偏光板2枚を直交状態(クロスニコル)に配置し、その間に上記試料をおき、顕微鏡で25mm²当たりの輝点異物(白く抜けて見える異物)の数を100ヶ所測定し、その平均値を求めた。この時の顕微鏡の条件は倍率30倍で透過光源であった。輝点異物の数は少ないほど良好な特性である。

【0147】(偏光板収率) 10000mセルロースエステルフィルムを作製した時点で、1500m巻のセルロースエステルフィルム原反を作製し、下記に記載する

(18)

33

アルカリケン化処理、偏光板の作製を行った。得られた偏光板を15インチに打ち抜き、1枚ずつ目視による外観検査を行った。外観検査は偏光板1枚中に $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上の欠陥が3個以上あった場合に不良品とした。収率は*

アルカリケン化処理

ケン化工程	2 mol/l-NaOH	50°C	90秒
水洗工程	水	30°C	45秒
中和工程	10質量%HCl	30°C	45秒
水洗工程	水	30°C	45秒

上記条件でフィルム試料をケン化、水洗、中和、水洗の順に行い、次いで 80°C で乾燥を行った。

偏光板の作製

厚さ $120\text{ }\mu\text{m}$ のポリビニルアルコールフィルムを、沃素 1 kg 、ホウ酸 4 kg を含む水溶液 100 kg に浸漬し、 50°C で6倍に延伸して偏光膜を作製した。この偏光膜の両面にアルカリケン化処理を行ったセルロースエスチルフィルム試料を完全ケン化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着剤として各々貼り合わせ偏光板を作製した。

【0149】(画質) 15型TFT型カラー液晶ディスプレイLA-1529HM(NEC製)の偏光板を剥がし、液晶セルを挟むようにして、前記作製した偏光板2枚を偏光板の偏光軸が元と変わらないように互いに直交するように貼り付け、15型TFT型カラー液晶ディスプレイを作製した。このうち偏光板の1枚の片面にはアンチグレア加工を行った。アンチグレア加工はアクリル※

* 下記の式で求めた。

$$[0148] \text{ 収率 } (\%) = (\text{良品枚数} / (\text{良品枚数} + \text{不良品枚数})) \times 100$$

34

※系紫外線硬化樹脂に $0.2\text{ }\mu\text{m}$ と $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化珪素を分散した加工液を作製し、乾燥膜厚 $2\text{ }\mu\text{m}$ になるよう塗布し、紫外線ランプで硬化処理を行った。アンチグレア加工した面は液晶ディスプレイの最表面になるよう貼り付けた。

【0150】この液晶ディスプレイをホワイト表示にして以下の基準で目視による画質の評価を行った。

【0151】

A・・・アンチグレア加工後にムラが無く、画面が見やすい

B・・・アンチグレア加工後にムラがかすかにあり、画面がやや見えにくい

C・・・アンチグレア加工後にムラがあり、画面が明らかに見えにくい

【0152】

【表3】

20 A・・・アンチグレア加工後にムラがかすかにあり、画面がやや見えにくい

C・・・アンチグレア加工後にムラがあり、画面が明らかに見えにくい

試料	添加液		UV性能		ヘイズ (%) 4枚値	ロール汚れ	耐久性	備考
	種類	添加量	500nm	380nm				
試料1	A	11質量部	A	B	0.3	B	○	本発明
試料2	B	11質量部	A	B	0.3	B	○	本発明
試料3	C	11質量部	A	B	0.3	A	◎	本発明
試料4	D	11質量部	A	B	0.3	A	◎	本発明
試料5	D	13質量部	A	A	0.6	A	◎	本発明
試料6	E	11質量部	A	B	0.3	A	◎	本発明
試料7	F	11質量部	A	B	0.2	A	○	本発明
試料8	F	13質量部	A	A	0.4	A	○	本発明
試料9	G	11質量部	A	B	0.2	A	○	本発明
試料10	H	11質量部	A	B	0.2	A	○	本発明
試料11	I	11質量部	A	B	0.6	A	○	本発明
試料12	J	11質量部	A	B	0.4	A	○	本発明
試料13	K	11質量部	A	B	0.5	A	○	本発明
試料14	L	11質量部	A	B	0.7	A	○	本発明
試料15	M	11質量部	A	A	0.1	A	◎	本発明
試料16	N	11質量部	A	A	0.1	A	◎	本発明
試料17	O	11質量部	A	A	0.1	A	◎	本発明
試料18	P	11質量部	A	A	0.1	B	○	本発明
試料19	Q	11質量部	A	A	0.1	B	○	本発明
試料20	R	11質量部	A	A	0.1	B	○	本発明
試料21	S	11質量部	A	A	0.1	A	◎	本発明
試料22	T	11質量部	A	B	2.4	A	○	比較例
試料23	U	11質量部	B	A	0.2	D	×	比較例
試料24	V	11質量部	A	B	0.3	B	×	比較例

【0153】

【表4】

(19)

35

36

試料	R _s nm	R _t nm	輝点異物 25 mm ²	偏光板収率 %	画質	備考
試料 1	0.5	35.6	8.7	91	B	本発明
試料 2	0.5	34.3	10.1	90	B	本発明
試料 3	0.4	33.2	5.1	94	A	本発明
試料 4	0.4	31.4	4.8	94	A	本発明
試料 5	0.3	31.7	5.1	94	A	本発明
試料 6	0.4	32.6	5.3	94	A	本発明
試料 7	0.4	33.1	5.6	95	A	本発明
試料 8	0.3	32.5	5.4	94	A	本発明
試料 9	0.4	32.9	5.8	97	A	本発明
試料 10	0.4	32.6	5.7	98	A	本発明
試料 11	0.3	32.1	5.1	96	A	本発明
試料 12	0.3	32.4	5.0	96	A	本発明
試料 13	0.4	33.5	5.6	96	A	本発明
試料 14	0.4	33.7	5.9	95	A	本発明
試料 15	0.2	31.9	5.2	95	A	本発明
試料 16	0.2	32.8	5.3	96	A	本発明
試料 17	0.2	33.7	5.4	98	A	本発明
試料 18	0.5	35.6	8.5	91	B	本発明
試料 19	0.5	35.9	8.3	90	B	本発明
試料 20	0.5	34.8	8.9	91	B	本発明
試料 21	0.2	31.8	5.1	97	A	本発明
試料 22	0.3	32.0	6.5	90	B	比較例
試料 23	2.1	28.9	23.8	68	C	比較例
試料 24	0.5	34.7	7.5	89	B	比較例

【0154】表3及び表4から明らかなように、本発明に於ける紫外線吸収性共重合ポリマーを使用した試料は偏光板として使用しても充分実用に適していることが分かる。即ち、紫外線吸収性能が充分でありながらヘイズ、ロール汚れが生じず透明性に優れ、かつ長期耐候性に優れており、光学フィルムとして最適である。又、これを偏光板として使用しても、更には液晶表示装置として使用しても優れた効果が得られることは上記から明白

である。

【0155】

【発明の効果】液晶表示装置等に用いられる偏光板用保護フィルム、位相差フィルム、視野角拡大フィルム、プラズマディスプレイに用いられる反射防止フィルム等の各種機能フィルム、また有機ELディスプレイ等で使用される各種機能フィルム等にも利用する事が出来る紫外線吸収性ポリマーを含有する光学フィルムが得られた。

30

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 9 K 3/00
G 0 2 F 1/1335

識別記号

1 0 4
5 0 0
5 1 0

F I

C 0 9 K 3/00
G 0 2 F 1/1335

テマコード*(参考)

1 0 4 C
5 0 0
5 1 0

(72) 発明者 大久保 公彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(20)

F ターム(参考) 2H049 BA03 BA06 BA25 BA27 BB03
BB13 BB33 BB43 BB51 BC03
BC09 BC14 BC22
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA32X
FA34X FA37X FB02 GA06
GA16 LA02 LA03 LA17
4F071 AA04 AA09 AA33 AB26 AD02
AE05 AF04 AF30 AF30Y
AH16 BA02 BB02 BC01 BC12
4J002 AA032 AB021 BC122 BG041
BG051 BG072 BK001 CF001
CG001 DJ017 EE036 EJ066
ET006 EU176 EU186 FD020
FD056 GP00